

PAT-NO: JP411286636A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11286636 A  
TITLE: OIL-BASED INK COMPOSITION  
PUBN-DATE: October 19, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ITAKURA, KUNITOSHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ZEBRA PEN CORP	N/A

APPL-NO: JP10090093

APPL-DATE: April 2, 1998

INT-CL (IPC): C09D011/00, C08F020/18

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oil-based marking pen ink composition which can form writing excellent in adhesion on a non-absorbing surface.

SOLUTION: This composition mainly consists of a colorant selected among dyes and pigments, at least one organic solvent selected among alcohols and glycol ethers, and at least one cyclohexyl-methacrylate-containing copolymer resin having a glass transition point (Tg) of -25 to 10

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-286636

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

// C 0 8 F 20/18

C 0 8 F 20/18

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-90093

(22) 出願日

平成10年(1998)4月2日

(71) 出願人 000108328

ゼブラ株式会社

東京都新宿区東五軒町2番9号

(72) 発明者

板倉 邦俊

東京都新宿区東五軒町2番9号 ゼブラ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 油性インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 非吸収面に筆記した際密着性に優れた油性マーカーペンインキ組成物を提供すること。

【解決手段】 染料及び顔料から選ばれる着色材とアルコール類及びグリコールエーテル類から選ばれる少なくとも一種の有機溶剤を含有し、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が-25℃～10℃で重量平均分子量が5000～35000を有する、メタクリル酸シクロヘキシルを含む共重合体樹脂の少なくとも一種を主成分として含有する油性インキ組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 染料及び顔料から選ばれる着色材とアルコール類及びグリコールエーテル類から選ばれる少なくとも一種の有機溶剤を含有し、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が-25℃～10℃で重量平均分子量が5000～35000を有する、メタクリル酸シクロヘキシルを含む共重合体樹脂の少なくとも一種を主成分として含有する油性インキ組成物。

【請求項2】 共重合体樹脂がモノマーとしてアクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル(アルキル基としてシクロアルキル基を除く)からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1に記載の油性インキ組成物。

【請求項3】 BL型粘度計、BLアダプター、回転数30rpm、25℃の条件で測定した粘度が2～25mPas、の範囲にある請求項1に記載の油性インキ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はプラスチック等の非吸収性面に筆記した際に剥離しにくく密着性に優れた筆跡を与えることのできる油性インキ組成物、特に油性マーキング用インキ組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 油性マーキングペン用インキには溶剤と樹脂及び染料や顔料等の着色材を含む組成物で、溶剤の毒性や臭気等の問題から最近ではエチルアルコールを主体とする炭素数4以下の脂肪族アルコール及びグリコールエーテル類から少なくとも一種の溶剤を含有し、樹脂としてはロジン系樹脂、ケトン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ブチラール樹脂等の樹脂から少なくとも一種以上を含有した油性インキが主流となっている。しかしポリプロピレンのようなプラスチックに筆記した場合密着性が悪く幾度も触れたりすると落ちやすい傾向にあった。

【0003】 また樹脂としてスチレン及びカルボキシ基又はアミノ基を有するアクリル系モノマーを含む混合単量体を共重合してなるアクリル系樹脂を用いるものが提案されている(特開平9-291248号公報)。ここでアクリル系樹脂は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-サキシノイルオキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等のモノマーから得られるもので、重量平均分子量が50000以下のものであるが、プラスチックのような非吸収性面に筆記した場合の密着性について認識しておらず、そのためこれらの油性インキでは耐剥離性に優れた筆記線は得られていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は油性マーキングペン用インキを用いてプラスチック、ガラス、金属等の表面に筆記する場合に生じる筆跡の剥離の問題を解決

するために開発されたものである。すなわち、本発明は、ポリプロピレンを初めとしたプラスチック、ガラス、金属等、非吸収面に筆記した際優れた密着性を示す油性マーキング用インキ組成物を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は、下記の発明及びその実施態様によって効果的に達成することができる。

(1) 染料及び顔料から選ばれる着色材とアルコール類及びグリコールエーテル類から選ばれる少なくとも一種の有機溶剤を含有し、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)が-25℃～10℃で重量平均分子量が5000～35000を有する、メタクリル酸シクロヘキシルを含む共重合体樹脂の少なくとも一種を主成分として含有する油性インキ組成物。

(2) 共重合体樹脂がモノマーとしてアクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル(アルキル基としてシクロアルキル基を除く)からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする上記

(1)に記載の油性インキ組成物。

(3) BL型粘度計〔(株)トキメック社製〕、BLアダプター、回転数30rpm、25℃の条件で測定した粘度が2～25mPas、の範囲にある上記(1)に記載の油性インキ組成物。

【0006】 上記(1)の油性インキ組成物において用いられる着色材としては、一般に油性インキとして用いられる染料や顔料で良く、例えば染料としては、保土谷化学工業(株)製のアイゼンスピロンイエロー3RH、同イエローGRLH、同オレンジGRH、同オレンジ2RH、同レッドGEH、同レッドGRLH、同レッドBEH、同ブルーGNH、同ブルー2BNH、同グリーン3GNH、同ブラウンBH、同ブラウンRH、同バイオレットRH、同ブラックBNH、同ブラックMH、同ブラックRLH、同ブラックBHなど、オリエント化学工業(株)製のバリファストイエロー1101、同イエロー1103、同イエロー3104、同イエロー4120、同イエロー4121、同オレンジ3206、同オレンジ3207、同オレンジ3210、同レッド1306、同レッド1308、同2303、同レッド3306、同ブラウン2402、同ブルー1603、同ブルー1605、同ブルー2606、同ブラック1802、同ブラック3804、同ブラック3820、オイルイエロー101、同イエロー105、同イエロー107、同ピンク312、同スカーレット308、同ブルー613等(以上いずれも商品名)が掲げられる。顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、パール顔料、金属粉顔料等の無機顔料、ニトロソ系顔料、ニトロ系顔料、アゾ系顔料、染料レーキ顔料、蛍光顔料等の有機顔料が掲げられる。

【0007】アルコール類及びグリコールエーテル類から選ばれる有機溶剤としては、炭素数4以下の脂肪族アルコール及びグリコールエーテル類が好ましく、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等を用いる。

【0008】上記したアルコール類のような極性溶剤を用いたインキは密着性が低下する傾向にあるので、本発明においては特定の物性を有するアクリル樹脂又はその共重合体を選択使用することで、粘着質なインキにして非吸収面への密着性を飛躍的に向上させ、しかも溶剤の揮散後は、短時間で表面のベタつきは残らず丈夫な被膜を形成するものである。

【0009】上記目的を達成することのできるアクリル樹脂でメタクリル酸シクロヘキシルを含む共重合体樹脂は、Tgが $-25^{\circ}\text{C}$ ～ $10^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、重量平均分子量5000～35000を有するものである。Tgが $-25^{\circ}\text{C}$ 未満ではインキにして、非吸収面に筆記した際溶剤離れが悪く、所望の丈夫な皮膜を形成しないという問題が生じ、また $10^{\circ}\text{C}$ を超えると粘着性が低下してポリプロピレンのようなプラスチックに対する密着性を低下させるという弊害が起こる。重量平均分子量が5000未満では、Tgと同じように溶剤離れが悪くなったり、大気中の水分を吸収して白化し易くなったり、また35000を超えると粘着性が低下してポリプロピレンのようなプラスチックに対する密着性が悪くなるという問題が起こる。更に本発明の油性インキ組成物は、 $25^{\circ}\text{C}$ の条件下で2～25mPasの粘度を有するものが好ましい。この範囲外の粘度では、まず2mPas未満になると十分な皮膜強度が得られず、25mPasを超えると掠れを生じ易くなる。更に詳しくは、インクを中綿に保持させ、毛细管現象を利用した吐出機構の場合は2～10mPas位の粘度が適当で、直液式機構の場合は固形分を増量することができ、粘度は4～25mPas位にすることができる。

【0010】上記メタクリル酸シクロヘキシルを含む共重合体樹脂は、次のようにして得られる。すなわち、メタクリル酸シクロヘキシルをアクリル酸アルキルエステル及び又はメタクリル酸アルキルエステルと共重合させる。該アクリル酸アルキルエステル及び又はメタクリル酸アルキルエステルのアルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ドデシル、ステアリル、シクロヘキシル等が好ましく、これらを適宜選択することにより、粘着性を調整した樹脂を得ることができる。これらのほか、アクリル酸、アクリロニトリル、グリシジルアクリレート、ヒドロキシエチルモノアクリレート、エポキシアクリレート等をコモノマーとして共重合させることもできる。上

記のアクリル樹脂の他に粘度調整や被膜硬度調整及び染料の溶解補助のためにアルコール系溶剤に可溶なロジン系樹脂、ケトン樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ブチラール樹脂等の樹脂を加えても良い。

【0011】本発明の油性マーキング用インキ組成物は、上記の構成をとることで、ポリプロピレン樹脂をはじめとしたプラスチック、金属、ガラス等の非吸収面に筆記した際に密着性に優れた油性マーキングペンインキを提供するものである。そして、上記成分の外に、本発明の範囲を逸脱しない範囲で必要に応じて粘度調節剤、被膜硬度調整剤、染料の溶解補助剤、顔料の分散剤及び分散助剤、防錆剤等を適宜配合することができる。本発明の油性インキ組成物の好ましい組成割合は、着色材1～20重量部、有機溶剤55～95重量部及びアクリル樹脂又はその共重合体樹脂3～25重量部であり、各成分をこの範囲とする場合には筆記線の耐剥離性が特に優れたものとなる。

【0012】本発明の油性インキ組成物の調製は一般に常法に従い次のようにして行う。染料を着色材にしている場合には、攪拌容器に所定量の溶剤、樹脂及び染料を投入し、攪拌機で攪拌し均質なインキを得る。この際必要に応じて加温する。・顔料を着色材にしている場合には、まず分散機に分散剤と顔料及び必要に応じて溶剤の一部を投入し顔料の分散体を得るか、又は分散処理された顔料ペーストを得て、別に用意した溶剤、樹脂、その他必要な添加剤の入った系に投入し、攪拌して均質なインキを得る。

【0013】

【実施例】以下本発明の樹脂を合成例により更に詳細に説明するが限定を意図するものではない。

(合成例1) 攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000mlの4つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル750g、メタクリル酸シクロヘキシル335g、アクリル酸2-エチルヘキシル165g、アゾビスジメチルバレロニトリル30gを投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、 $70^{\circ}\text{C}$ で7時間重合し、重量平均分子量12000、Tg $0^{\circ}\text{C}$ のアクリル共重合物を得た。

【0014】(合成例2) 攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000mlの4つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル750g、メタクリル酸シクロヘキシル200g、アクリル酸2-エチルヘキシル300g、アゾビスジメチルバレロニトリル15gを投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、 $70^{\circ}\text{C}$ で7時間重合し、重量平均分子量17000、Tg $-31^{\circ}\text{C}$ のアクリル共重合物を得た。

【0015】(合成例3) 攪拌機、冷却管、温度計、窒素導入管を具備した2000mlの4つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル750g、メ

5

タクリル酸シクロヘキシル430g、アクリル酸2-エチルヘキシル70g、アゾビスジメチルバレロニトリル5gを投入攪拌し、窒素を吹き込みながら昇温し、70℃で7時間重合し、重量平均分子量46000、Tg37℃のアクリル共重合物を得た。

プロピレングリコールモノメチルエーテル	28.0重量%
エチルアルコール	20.0重量%
※合成例1樹脂液	40.0重量%
バリファストブラック3820（オリエント化学工業（株）製商品名）	12.0重量%
	100.0重量%

（※合成例1樹脂液：Tg 0℃、重量平均分子量約12000、不揮発分 約40重量%）

【0017】（比較例1）各成分を常温で約5時間攪拌※ ※混合して均質な染料使用の青インキを得た。

プロピレングリコールモノメチルエーテル	35.0重量%
エチルアルコール	20.0重量%
※合成例3樹脂液	40.0重量%
オイルブルー613（オリエント化学工業（株）製商品名）	5.0重量%
	100.0重量%

（※合成例3樹脂液：Tg 37℃、重量平均分子量約46000、不揮発分 約40重量%）

【0018】（比較例2）各成分を常温で約5時間攪拌★ ★混合して均質な染料使用の赤インキを得た。

プロピレングリコールモノメチルエーテル	35.5重量%
エチルアルコール	20.0重量%
※合成例2樹脂液	40.0重量%
バリファストレッド1308（オリエント化学工業（株）製商品名）	4.5重量%
	100.0重量%

（※合成例2樹脂液：Tg -31℃、重量平均分子量約17000、不揮発分 約40重量%）

【0019】（比較例3）以下に樹脂成分としてフェノール樹脂を用いた比較用配合処方例を示す。混合条件は☆ ☆実施例1と同様とした。

プロピレングリコールモノメチルエーテル	60.0重量%
エチルアルコール	20.0重量%
※タマノル 100S（荒川化学工業（株）製商品名）	8.0重量%
バリファストブラック3820（オリエント化学工業（株）製商品名）	12.0重量%
	100.0重量%

（※タマノル：100S アルキルフェノール樹脂）

【0020】（実施例2）上記の各インキをベンに詰めて密着性の試験をした。筆記対象物は、ポリプロピレン、ガラス、ステンレスで筆記し、1日後セロハンテープを筆記線に貼付した後、このセロハンテープを剥が

◆し、筆記線の剥離の程度を目視で調べた。密着性の結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

表 1

	ポリプロピレン	ガラス	ステンレス
実施例 1	○	○	○
比較例 1	×	○	○
比較例 2	×	○	○
比較例 3	×	○	○

(注)

○ ほとんど剥離しない

× 完全に剥離する

表1から明らかなように本発明のインキは、溶剤の揮散後はTg-25℃～10℃で重量平均分子量が5000～35000のアクリル樹脂の粘着性により、ポリプロピレンのような非吸収面でも密着性の優れたインキである。

【0022】

【発明の効果】本発明の油性インキ組成物は、溶剤としてアルコール類又はグリコールエーテル類を用い、特に\*

\* 粘着性を付与する樹脂としてTgが-25℃～10℃で重量平均分子量5000～35000のアクリル樹脂でメタクリル酸シクロヘキシルを含む共重合体樹脂を用いることにより、ポリプロピレン樹脂等のプラスチック類、金属、ガラス等の非吸収面に筆記した際に筆記線の耐剥離が優れ、短時間で表面のべたつきのない丈夫な被膜を形成することのできる油性インキである。

20